Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaf...

Digitized by Google

50

Ankündigung.

Der grossartige Aufschwung, welchen die Naturwissenschaften in unserer Zeit erfahren haben, ist, wie allgemein anerkannt wird, nicht zum kleinsten Maasse durch die Ausbildung und Verbreitung der Unterrichtsmittel, der Experimentalvorlesungen, Laboratorien u. s. w. bedingt. Während aber durch die vorhandenen Einrichtungen zwar die Kenntniss des gegenwärtigen Inhaltes der Wissenschaft auf das erfolgreichste vermittelt wird, haben hochstehende und weitblickende Männer wiederholt auf einen Mangel hinweisen müssen, welcher der gegenwärtigen wissenschaftlichen Ausbildung jüngerer Kräfte nur zu oft anhaftet. Es ist dies das Fehlen des historischen Sinnes und der Mangel an Kenntniss jener grossen Arbeiten, auf welchen d

Diesem
exakten W
und zu billig
gesammten e
Lernenden z
richtsmitte
schaft gleich
Forschung
legenden Sch
sich entwick
ihnen noch z
und dem in
jene Schrifte
fördernden G

ssiker der
ilicher Form
idlungen der
hrenden und
ein Unter-
die Wissen-
er auch ein
enen grund-
e inzwischen
es ruhen in
lung harren,
nden bilden
gungen und

Die Kl
Namen gemä
matik bis zu
den Gebieten
(einschliesslic

ollen ihrem
der Mathe-
dlungen aus
k, Chemie
halten.

Die allge
von Oettin
hervorragend
den. Die I
Astronomie l

Dr. Arthur
erden durch
besorgt wer-
ahmen: für
k Prof. Dr.

LANE
MEDICAL
LIBRARY
STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
1885
Gift of
R.M. Loeser.
Digitized by Google

Die

GRUNDLAGEN DER ATOMTHEORIE.

Abhandlungen

von

J. DALTON und W. H. WOLLASTON.

(1803—1808.)

Herausgegeben

von

W. Ostwald.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1889.

K

Digitized by Google

LANE LIBRARY

Digitized by Google

A 111 H
085
M.3
1889

[271] Ueber die Absorption der Gasarten durch Wasser und andere Flüssigkeiten[1])

von

John Dalton.

Gelesen am 21. October 1803.

Aus Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Second Series, Volume 1. Manchester 1805.

---

1. Alles, was von irgend einer Gasart in reinem Wasser enthalten ist, lässt sich daraus beinahe vollständig entwickeln, wenn man das Wasser in einem enghalsigen Gefässe eine kurze Zeit lang kocht, oder wenn man es unter den Recipienten einer Luftpumpe bringt, die Luft fortpumpt, und es dann einige Zeit lang schnell hin und her bewegt.

2. Wird Wasser, welches auf diese Art von Luft befreit ist, in einer Gasart geschüttelt, die sich nicht chemisch mit dem Wasser verbindet, so verschluckt das Wasser von diesem Gas ein Volumen, welches zum Volumen des Wassers selbst, sich wie eine der folgenden Zahlen 1, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{27}$, $\frac{1}{64}$, $\frac{1}{125}$ u. s. w. zu 1 verhält, oder nach folgender Zahlenreihe: $\frac{1}{1^3}$, $\frac{1}{2^3}$, $\frac{1}{3^3}$, $\frac{1}{4^3}$ u. s. w., das Volumen des Wassers 1 gesetzt[2]). Und zwar wird dasselbe Gas immer in einerlei Menge [272] verschluckt, wie das die folgende Tabelle zeigt; wohl verstanden, *dass das Volumen des Gases sich auf denselben Druck und dieselbe Temperatur bezieht, unter denen das Wasser mit dem Gas gesättigt wird.*

Gasvolumen, das verschluckt wird, das Volumen des Wassers = 1 gesetzt.

$\frac{1}{1^3} = 1$ { kohlensaures Gas; Schwefel-Wasserstoffgas; Oxydirtes Stickgas*)

*) Nach den Versuchen von *W. Henry* würde Wasser nicht ganz das hier angegebene Volumen an oxydirtem Stickgas verschlucken;

41781

Digitized by Google

$\frac{1}{2^3} = \frac{1}{8}$ Oelerzeugendes Gas d. amsterd. Chemiker

$\frac{1}{3^3} = \frac{1}{27}$ { Sauerstoffgas / Salpetergas *) / Kohlen-Wasserstoffgas aus Sümpfen.

$\frac{1}{4^3} = \frac{1}{64}$ { Stickgas / Wasserstoffgas / Gasförmiges Kohlenstoffoxyd.

$\frac{1}{5^3} = \frac{1}{125}$ keins noch entdeckt.

3. Das Gas, welches auf die eben angegebene Art von Wasser absorbirt worden ist, lässt sich in [273] gleicher Menge und Beschaffenheit, als es verschluckt worden, aus dem Wasser durch die in dem ersten Satze angeführten Mittel wieder erhalten.

4. Wird Wasser, das von Luft befreit worden, mit einer Mischung von zwei oder mehrern Gasarten geschüttelt, so verschluckt es von jeder dieser Gasarten gerade so viel, als es von ihnen einzeln, bei derselben Dichtigkeit der Gasart, in sich würde aufgenommen haben.

So z. B. verschluckt luftfreies Wasser, das man mit atmosphärischer Luft schüttelt, welche zu 0,79 aus Stickgas und 0,21 aus Sauerstoffgas besteht, wenn man dem Volumen des Wassers 100 Theile giebt, $\frac{100}{64} \cdot 0{,}79 = 1{,}234$ Theile an Stickgas, und $\frac{100}{27} \cdot 0{,}21 = 0{,}778$ Theile an Sauerstoffgas, zusammen also 2,012 Theile Luft.

5. Wird Wasser, das mit irgend einer Gasart, (z. B. mit Wasserstoffgas,) gesättigt ist, mit einer andern gleich absorbirbaren Gasart, (z. B. mit Stickgas,) geschüttelt, so wird es scheinen, als werde von dem letztern nichts absorbirt, weil man nach dem Schütteln gerade so viel Gas findet, als vorher. Untersucht man aber den Gasrückstand, so findet sich, dass er aus einer Mischung beider Gasarten, und zwar genau nach dem-

---

ich fand dieses indess ziemlich nahe bei einem oder zweien meiner Versuche. Die grosse Schwierigkeit, sich von der Reinheit desselben zu vergewissern, ist wahrscheinlich der Grund dieser Abweichung.

*) Vom Salpetergas wird gewöhnlich $\frac{1}{16}$stel verschluckt, aber nur $\frac{1}{27}$ lässt sich aus dem Wasser wieder erhalten. Dieser Unterschied rührt von dem im Wasser enthaltenen Sauerstoffgas her, wovon jedes Maass $3\frac{1}{2}$ Maass Salpetergas zur Sättigung erfordert, wenn es sich im Wasser befindet. Vielleicht findet sich auch, dass das Salpetergas gewöhnlich einen kleinen Antheil oxydirtes Stickgas enthält.

Digitized by Google

selben Verhältnisse besteht, worin die beiden Gasarten sich in dem Wasser befinden.

6. Ist dagegen die andere Gasart, womit man das mit der erstern gesättigte Wasser schüttelt, minder oder mehr verschluckbar als diese erstere, so wird es scheinen, als vermehre oder vermindere [**274**] sie sich. Der Gasrückstand aber wird sich als eine Mischung aus beiden Gasarten erweisen, nach einem Verhältnisse, welches dem Satz 4 entspricht.

7. Hat man in einer Flasche mit einem sehr genau eingeriebenen Stöpsel, Wasser mit einer Gasart, oder mit einer Mischung mehrerer Gasarten zu lange geschüttelt, bis dieses davon so viel als möglich verschluckt hat, so lässt sich die Flasche, hat man nur den Stöpsel gehörig gesichert, so dass er nicht heraus geworfen werden kann, jeder andern Temperatur aussetzen, ohne dass das Gleichgewicht gestört wird. Das heisst: die Menge des Gas im Wasser wird dieselbe bleiben, in der Wärme wie in der Kälte, wenn nur der Stöpsel luftdicht verschlossen bleibt.[3])

NB. Die Flasche darf nicht beinahe voll Wasser, und die Temperatur muss zwischen dem Frost- und Siedepunkte des Wassers sein.

8. Wenn man Wasser, das mit irgend einer Gasart, (z. B. mit Sauerstoffgas,) gesättigt ist, mit einer andern Gasart, die zu jener Verwandtschaft hat, (z. B. mit Salpetergas,) schüttelt, so wird von ihr um so viel mehr, als in dem Falle, wenn das Wasser ganz luftleer gewesen wäre, verschluckt, als erfordert wird, jene Gasart zu sättigen.*)

[**275**] 9. Die meisten tropfbaren Flüssigkeiten, welche nicht klebrig sind, wie z. B. die Säuren, Alkohol, und Auflösungen von Schwefelalkalien und von Salzen in Wasser, absorbiren dieselbe Menge von Gas wie reines Wasser; den Fall ausgenommen, wenn sie Verwandtschaft zu der Gasart haben, wie z. B. die Schwefelalkalien zum Sauerstoffgas.

---

*) Ein Theil Sauerstoffgas erfordert 3,4 Theile Salpetergas, um dadurch im Wasser gesättigt zu werden. Dieses stimmt damit überein, dass, wenn Sauerstoffgas und Salpetergas über einer grossen Wasserfläche schnell vermischt worden, sie sich stärker, als ohne dies, vermindern. Es bildet sich nämlich auf diese Art salpetrige Säure, statt dass, wenn kein Wasser gegenwärtig ist, Salpetersäure entsteht, welche gerade halb so viel Salpetergas bedarf, wie ich vor kurzem ausgemittelt habe.

Digitized by Google

Die vorstehenden Sätze enthalten die hauptsächlichen Thatsachen, welche es nöthig ist zu wissen, um eine Theorie der Absorption der Gasarten aufzustellen. Die folgenden sind von einer untergeordneten Art, und lassen sich zum Theil als Folgerungen aus ihnen ableiten.

10. Reines destillirtes Wasser, Regenwasser und Quellwasser enthalten gewöhnlich sehr nahe die ganze Menge von atmosphärischer Luft, welche ihnen zukömmt, oder nehmen sie wenigstens sehr schnell in sich auf, wenn man sie an der Luft hin und her bewegt, und dabei verliert sich aus diesem Wasser jedes andere Gas, welches es enthalten hatte. Es ist indess merkwürdig, dass stehendes Wasser unter gewissen Umständen einen Theil seines Sauerstoffgas oder selbst alles verliert, ob es gleich unausgesetzt mit der Luft in Berührung ist. Dieses habe ich jedes Mal an dem Wasser gefunden, welches in meiner grossen hölzernen pneumatischen Wanne, die $1\frac{1}{3}$ Kubikfuss fasst, gestanden hatte. So oft ich sie aufs neue mit ziemlich reinem Regenwasser, das aus einer bleiernen Cisterne genommen wurde, fülle, enthält das Wasser anfangs seinen Antheil an atmosphärischer Luft; mit der Zeit verliert es aber Sauerstoffgas, und [276] nach 3 Monaten bedeckt sich die ganze Oberfläche mit einer Haut, und ich finde im Wasser gar kein Sauerstoffgas. Es nimmt einen widrigen Geruch an, doch nicht sehr stark, wenn gleich weder etwas Metallisches, oder Schwefliges, noch sonst etwas, dem sich dieses zuschreiben liesse, hinein kömmt. Die Menge des Stickgas wird durch das Stehen gar nicht, oder wenigstens nicht merklich vermindert.[4])

Dass man diese Umstände nicht gehörig beachtet hat, daraus ist in den Resultaten verschiedener Naturforscher über die Menge und die Beschaffenheit der im Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft eine so grosse Verschiedenheit entstanden. Aus Satz 4 geht hervor, dass die Luft, welche aus dem Wasser ausgetrieben wird, 38 Procent Sauerstoffgas enthalten müsste, und doch lässt sich zufolge des gegenwärtigen Satzes aus dem Wasser Luft erhalten, dessen Sauerstoffgehalt von 38 bis 0 Procent verschieden sein kann. Ich vermuthe, dass das Verschwinden von Sauerstoffgas im Wasser einigen Unreinigkeiten im Wasser zuzuschreiben ist, mit denen sich der Sauerstoff verbindet. Reines Regenwasser, das über ein Jahr in einer Flasche von Steingut gestanden hatte, zeigte keinen Verlust an Sauerstoffgas.

Digitized by Google

11. Wird luftfreies Wasser mit einer geringen Menge atmosphärischer Luft geschüttelt, so wird der Gasrückstand verhältnissmässig ärmer an Sauerstoffgas sein, als die atmosphärische Luft war.

Wenn man so z. B. luftfreies Wasser [277] mit $\frac{1}{15}$tel seines Volumens an atmosphärischer Luft schüttelt, so wird der Rückstand nur 17 Procent Sauerstoff enthalten, dem in Satz 4 aufgestellten Princip entsprechend. Dieser Umstand erklärt die vom Dr. *Priestley* und von Hrn. *Will. Henry* gemachte Beobachtung, nach der das Wasser Sauerstoffgas vorzugsweise vor Stickgas absorbirt.

12. Versenkt man einen engen umgekehrt stehenden Glascylinder, worin sich wenig Gas befindet, tief in das Wasser eines Trogs, und schüttelt dann schnell, so verschwindet die Luft allmählig.

Es ist zu verwundern, wie der Dr. *Priestley*, der diese Thatsache zuerst wahrnahm, in ihr irgend eine Schwierigkeit finden konnte. Das Verschwinden des Gas wird offenbar durch eine mechanische Ursache bewirkt; durch das Schütteln theilt sich das Gas in eine unendliche Menge kleiner Blasen, mit denen man das ganze Wasser durchzogen sieht; diese werden allmählig heraus getrieben, indem sie unter dem Rande des Glases weg in das umgebende Wasser entweichen.

13. Stellt man diesen Versuch mit atmosphärischer Luft in Wasser an, das lange in dem hölzernen Troge gestanden hat, so verschwindet aus ihr in kurzem fast alles Sauerstoffgas, und es bleibt Stickgas zurück. War dagegen das Wasser schon zuvor vollständig mit atmosphärischer Luft gesättigt, so ist die rückständige Luft immer zu jeder Zeit reine atmosphärische Luft.

[278] 14. Wird irgend ein Gas, das weder Sauerstoffgas noch Stickgas enthält, über Wasser geschüttelt, das mit atmosphärischer Luft gesättigt ist, so findet sich in dem Gasrückstande sowohl Sauerstoffgas als Stickgas.

15. Gesetzt, Wasser enthalte in sich gleiche Quantitäten von ungleich verschluckbaren Gasarten, z. B. von Sauerstoffgas, Stickgas und kohlensaurem Gas; so wird es beim Kochen oder unter dem Recipienten der Luftpumpe ungleiche Mengen dieser Gasarten hergeben; und zwar in diesem Falle am meisten Stickgas und am wenigsten kohlensaures Gas. Denn es müsste alsdann ebenso gesättigt sein, als dieses in Atmosphären von fol-

Digitized by Google

gender verhältnissmässigen Kraft geschehen würde: Stickgas 21 Zoll, Sauerstoffgas 9 Zoll, kohlensaures Gas $\frac{1}{3}$ Zoll Quecksilberdruck. Werden diese Kräfte entfernt, so wird daher das Stickgas mit der grössten, das kohlensaure Gas mit der kleinsten Kraft zu entweichen streben; und zwar letzteres mit einer so geringen, dass es die Cohäsion des Wassers nicht ohne heftiges Schütteln wird zu überwinden vermögen.

---

[279] Bemerkungen über den Nachweis der vorstehenden Thatsachen.

Um die Reihe der Thatsachen so klar als möglich zu geben, habe ich bisher nicht erwähnt, durch wen, und auf welche Weise sie ermittelt worden sind.

Die Thatsache, welche im ersten Artikel erwähnt wurde, ist längst bekannt; es blieb indessen ein Zweifel in Bezug auf die Menge von Luft, welche im Wasser nach dem Sieden und der Wirkung der Luftpumpe zurückblieb. Die folgenden Artikel werden dies, wie ich denke, in ein klareres Licht setzen.

Bei der Bestimmung der absorbirten Gasmengen lag mir das Ergebniss von Hrn. *William Henry*'s Versuchen über diesen Gegenstand vor, von welchem in den Philosophical Transactions für 1803 Nachricht gegeben worden ist. Durch gegenseitige Mittheilungen sind wir seitdem so weit gekommen, dass unsre Versuche in ihren Resultaten sehr nahe zusammen stimmen; die Absorptionsgrössen, welche er in dem Anhange zu seinem Aufsatze gegeben hat, kommen schon denen sehr nahe, welche im 2. Artikel stehn. Ich bediene mich bei meinen Versuchen mit den minder verschluckbaren Gasarten, oder mit denen der 2ten, 3ten und 4ten Klasse einer Flasche, welche 2700 Grain Wasser hält, und mit einem sehr genau [280] eingeriebenen Stöpsel versehn ist. Zu denen der 1ten Klasse, die stärker absorbirt werden, nehme ich eine eingetheilte Eudiometerröhre, die so enge ist, dass sich ihre Oeffnung mit dem Finger bequem verschliessen lässt. Ich fülle diese mit Gas, und treibe etwas davon heraus, indem ich einen festen Körper unter Wasser hinein und wieder heraus schiebe. Nachdem ich die Menge des eingedrungenen Wassers nach der Scale bestimmt habe, verschliesse ich die Oeffnung genau mit dem Finger und schüttle; und öffne dann wieder die Röhre auf einen Augenblick unter Wasser. Es dringt neues

Digitized by Google

Wasser hinein; ich schüttle aufs neue, und so fahre ich fort, bis kein Wasser mehr hinein dringt. Dann bestimme ich die Menge des rückständigen Gas, und untersuche die Beschaffenheit desselben. Bei dieser Art zu verfahren, vermag das Wasser nie von irgend einer Gasart sein eignes Volumen zu verschlucken; wenn es aber z. B. $\frac{9}{10}$ seines Volumens absorbirt hatte, und die Reinheit des rückständigen Gas war gleichfalls $\frac{9}{10}$, so schloss ich, dass das Wasser sein eignes Volumen von diesem Gas aufzunehmen vermag. Auf dieselbe Art verfuhr ich mit den Flaschen: der einzige Unterschied war, dass ich bei diesen Versuchen länger schütteln musste.

In dem zweiten Satze sind zugleich zwei sehr wichtige Thatsachen enthalten: Erstens, dass die Menge des absorbirten Gas der Dichtigkeit oder dem Drucke proportional ist; Herr *Will. Henry* hat sie entdeckt, bevor weder er noch ich, irgend eine Theorie über diesen Gegenstand aufgestellt hatten.

[**281**] Zweitens: dass die Dichtigkeit des Gas in dem Wasser in einer unmittelbaren Beziehung zu der Dichtigkeit des Gas über dem Wasser steht, indem die Entfernung der Theilchen im Wasser stets irgend ein Vielfaches der Entfernung der Theilchen ausserhalb des Wassers ist. So z. B. ist beim kohlensauren Gas. u. s. f., die Entfernung der Theilchen in- und ausserhalb dieselbe; oder das Gas hat im Wasser dieselbe Dichtigkeit als ausserhalb desselben. Im ölbildenden Gas ist dagegen die Entfernung der Theilchen im Wasser die doppelte von der der Theilchen ausserhalb desselben; im Sauerstoffgas u. f. die dreifache, im Stickgas u. f. die vierfache. Diese Thatsache ist das Resultat meiner eigenen Nachforschung. Die erstere giebt, wie mich dünkt, einen entscheidenden Beweis dafür, dass das Auflösen eine mechanische Wirkung ist; und die zweite scheint auf das Princip hinzuweisen, durch welches das Gleichgewicht bestimmt wird.

Die drei Sätze, 4, 5, 6, sind Aussagen a priori, welche sich auf die mechanische Hypothese, und auf die bestimmte Einsicht in das Verhalten elastischer Flüssigkeiten beim Mischen mit einander gründen. Die Resultate der Versuche stimmen mit beiden völlig, oder doch so nahe zusammen, als sich bei Versuchen dieser Art nur erwarten lässt.

Diese Thatsache, welche im Artikel 7 erwähnt wurde, ist in theoretischer Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Denn wenn es auf mechanischen Gründen beruht, wie viel an Gas verschluckt wird, so kann darauf die Temperatur des eingeschlossnen Gas

Digitized by Google

keinen Einfluss haben, da die mechanische [282] Wirksamkeit des in und ausser dem Wasser befindlichen Gas durch die Hitze auf gleiche Art erhöht, und die Dichtigkeit unter diesen Umständen gar nicht verändert wird. Ich habe diesen Versuch in sehr verschiedenen Temperaturen angestellt, und nie irgend eine Abweichung von dem Princip wahrgenommen. Dieses scheint mir fernere Aufmerksamkeit zu verdienen.

So bald es ausgemacht war, dass die Absorption der Gasarten durch das Wasser von keiner chemischen, sondern von einer mechanischen Ursache abhänge, stand es zu erwarten, dass alles Tropfbare, welches eine eben so grosse Flüssigkeit als das Wasser hat, von den Gasarten eben so grosse Mengen absorbiren würde, als das reine Wasser. Ich habe den Versuch mit mehrern Flüssigkeiten angestellt, und keinen Unterschied wahrnehmen können; doch bedarf dieses einer weitern Untersuchung.

Nach dem, was oben auseinandergesetzt wurde, scheint es unnöthig, zum 10ten und den folgenden Artikeln eine Erklärung hinzuzufügen.

Theorie der Absorption der Gasarten durch Wasser etc.

Aus den Thatsachen, welche in den vorstehenden Sätzen entwickelt sind, scheint sich die folgende Theorie über die Absorption der Gasarten durch Wasser ableiten zu lassen.

[283] 1. Alle Gasarten, welche in Wasser und in andere tropfbare Flüssigkeiten durch Hülfe des Drucks hinein gehn, und beim Fortheben des Drucks sich vollständig wieder daraus entbinden, sind mechanisch mit dem Wasser gemischt und nicht chemisch damit verbunden.

2. Gasarten, welche auf diese Art mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gemischt sind, behalten ihre Elasticität oder die zurückstossende Kraft zwischen ihren eignen Theilen, gerade so im Wasser als ausserhalb desselben, und das Wasser hat in dieser Hinsicht nicht mehr Einfluss als der leere Raum.

3. Jedes Gas wird im Wasser nur durch den Druck zurück gehalten, den Gas derselben Art auf die Oberfläche des Wassers ausübt, und kein anderes Gas, mit dem es vermischt sein kann, st hierbei von bleibendem Einflusse.

4. Wenn Wasser von kohlensaurem Gas oder von andern Gasarten sein eignes Volumen eingesogen hat, so drückt das Gas

Digitized by Google

auf das Wasser gar nicht drückt aber auf das Gefäss, welches dasselbe enthält, gerade so, als befände sich gar kein Wasser darin. Hat Wasser seinen gehörigen Antheil von Sauerstoffgas, u. s. w., eingesogen, das ist, $\frac{1}{37}$stel seines Volumens, so drückt das äussere Gas auf die Oberfläche des Wassers mit $\frac{36}{37}$stel, und auf das Gas im Innern des Wassers mit $\frac{1}{37}$stel seiner Kraft, welche Kraft auf das enthaltende Gefäss, und nicht auf das Wasser drückt. Bei Stickgas und Wasserstoffgas ist das Verhältniss $\frac{6}{7}$ zu $\frac{1}{7}$. Enthält Wasser gar kein Gas, so erleidet die Oberfläche desselben [284] den ganzen Druck eines Gas, welches hinzu gelassen wird, bis ein Theil des Gas sich einen Weg in das Innere des Wassers gebahnt hat.

5. Ein Gastheilchen, welches auf die Oberfläche von Wasser drückt, ist hierin einer Kanonenkugel ähnlich, welche auf der Spitze einer vierseitigen Pyramide aus Kugeln liegt. So wie diese Kugel ihren Druck gleichmässig auf alle einzelne Kugeln vertheilt, welche die unterste Lage der Pyramide ausmachen, so vertheilt sich der Druck des Gastheilchens gleichförmig durch jede horizontale Schicht von Wassertheilchen herab, bis er die Wirkungssphäre eines andern Gastheilchens erreicht. Es drücke so z. B. ein Gas mit einer bekannten Kraft auf die Oberfläche des Wassers, und die Entfernung der Gastheilchen von einander sei 10 mal grösser als die gegenseitige Entfernung der Wassertheilchen, so muss jedes Gastheilchen seine Kraft gleichmässig auf 100 Wassertheilchen verbreiten, wie folgt: unmittelbar drückt es auf 4 Wassertheilchen; diese 4 drücken auf 9, diese 9 auf 16, und so ferner nach der Reihenfolge der Quadrate der natürlichen Zahlen, bis sich der Druck auf 100 Wassertheilchen vertheilt hat. In dieser Schicht trägt jedes Quadrat von 100 Theilchen sein darauf ruhendes Gastheilchen; und daher wird in den tiefer liegenden Schichten das Wasser gleichmässig von dem Gas gedrückt, so dass durch diesen Druck das Gleichgewicht desselben nicht gestört wird.

6. Wenn Wasser $\frac{1}{37}$stel seines Volumens [285] von irgend einer Gasart verschluckt hat, so drückt die über der Oberfläche des Wassers befindliche Gasschicht mit $\frac{36}{37}$stel ihrer Kraft auf das Wasser nach der eben dargestellten Weise, und mit $\frac{1}{37}$stel ihrer Kraft auf die oberste Gasschicht im Wasser. Die Entfernung dieser beiden Gasschichten muss nahe 27 mal so gross, als der gegenseitige Abstand der Gastheilchen in der auf dem Wasser ruhenden Schicht, und 9 mal grösser als der Abstand der Gastheilchen im Wasser von einander sein. Dieser verhält-

Digitized by Google

nissmässig sehr grosse Abstand der innern und der äussern Atmosphäre von einander, hat seinen Grund in der grossen Repulsivkraft der letztern, zu Folge ihrer grössern Dichtigkeit, oder indem in ihrer Oberfläche je 9 Theile auf 1 Theil der andern kommen. — Wenn nur $\frac{1}{64}$stel des Gas absorbirt wird, so stehn die beiden Atmosphären 64 mal weiter von einander ab, als die Theilchen in der äussern, oder 16 mal weiter als die Theilchen in der innern Atmosphäre.

Die auf Taf. V[5]) beigefügten Ansichten senkrechter und horizontaler Schichten von Gas in- und ausserhalb des Wassers, werden diese Sätze hinlänglich erläutern. Die Zeichnungen linker Hand passen für Stickgas oder Wasserstoffgas; die Zeichnungen rechter Hand für Sauerstoffgas, Salpetergas oder Sumpfluft; die Theilchen im Wasser haben bei jenen den vierfachen Abstand von einander, als die äussern Theilchen. In den horizontalen Schichten sind die Theilchen des äussern Gas mit Punkten, die Theilchen des Gas im Wasser mit Sternen bezeichnet.

7. Ein Gleichgewicht zwischen der innern und der äussern Atmosphäre ist unter keinen andern Umständen möglich, als wenn der Abstand der Theilchen der einen Atmosphäre denen der andern Atmosphäre gleich, oder von ihr irgend ein Vielfaches ist, und wahrscheinlich kann dieses nicht das Vierfache übersteigen. Denn in diesem Falle ist der Abstand der innern und der äussern Atmosphäre von der Art, dass die senkrechte Kraft jedes Theilchens der erstern [**286**] auf diejenigen Theilchen der letztern, die unmittelbar ihrem Einflusse unterworfen sind, physikalisch zu reden, für alle gleich ist; dasselbe lässt sich von der kleinen Seitenkraft sagen.

8. Die grösste Schwierigkeit in dieser mechanischen Hypothese beruht darauf, dass verschiedene Gasarten ein verschiedenes Gesetz befolgen. Warum lässt Wasser nicht von jeder Gasart ein seinem Volumen gleiches Volumen in sich eindringen? Ich habe über diese Frage sorgfältig nachgedacht, und ob ich gleich noch nicht ganz damit aufs Reine bin, so überzeuge ich mich doch beinahe, dass diese Verschiedenheit von der Schwere und der Zahl der kleinsten Theilchen in verschiedenen Gasarten abhängt. Die, welche leichtere und wenigere Theile haben, sind minder verschluckbar; im Verhältnisse als die Theilchen schwerer und ihrer mehrere sind, werden sie stärker absorbirt.*)

*) Spätere Versuche machen diese Vermuthung weniger wahrscheinlich.

Digitized by Google

Nachforschungen über die verhältnissmässige Schwere der kleinsten Theilchen der Körper sind, so viel ich weiss, ein ganz neuer Gegenstand. Ich habe vor kurzem diese Untersuchung mit einigem Erfolg unternommen. Die Grundsätze, von denen ich ausgegangen bin, gehören nicht für diesen Aufsatz; ich will aber hier die Resultate mittheilen, so weit sie durch meine Versuche ausgemittelt zu sein scheinen.

---

[287] Verhältniss der Gewichte der kleinsten Theilchen von gasförmigen und andern Körpern.[6])

Wasserstoff	1	Oxydirtes Stickgas	13,7
Stickstoff	4,2	Schwefel	14,4
Kohlenstoff	4,3	Salpetersäure	15,2
Ammoniak	5,2	Schwefel-Wasserstoff	15,4
Sauerstoff	5,5	Kohlensäure	15,3
Wasser	6,5	Alkohol	15,1
Phosphor	7,2	Schweflige Säure	19,9
Phosphor-Wasserstoff	8,2	Schwefelsäure	25,4
Salpetergas	9,3	Kohlen-Wasserstoff (Sumpfluft)	6,3
Aether	9,6	Oelbildendes Gas	5,3
Gasförmiges Kohlenstoffoxyd	9,8		

Digitized by Google

Aus

A new System of Chemical Philosophy

by

John Dalton.[7])

(London 1808—1827.)

---

[141] *Part. I, Chap. II p. 141—144.*

Ueber die Constitution der Körper.

Es giebt drei Unterschiede in der Art der Körper, oder drei Zustände, welche in höherem Grade die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker beansprucht haben; nämlich die, welche mit den Namen der elastisch flüssigen, flüssigen und festen Körper bezeichnet werden. Ein sehr bekanntes Beispiel bietet uns das Wasser als ein Stoff, welcher unter bestimmten Umständen alle drei Zustände annehmen kann. Im Dampf erkennen wir einen vollkommen elastisch flüssigen, im Wasser einen vollkommen flüssigen, und im Eis einen vollkommen festen Stoff. Diese Beobachtungen haben stillschweigend zu dem allgemein angenommenen Schluss geführt, dass alle Körper von merklicher Grösse, ob flüssig oder fest, aus einer ungeheuren Anzahl von äusserst kleinen Theilchen oder Atomen der Materie bestehen, welche mit einander durch eine je nach den Umständen stärkere oder schwächere Anziehungskraft verbunden sind, die, als sie sich ihrer Trennung zu widersetzen strebt, sehr zweckmässig [142] in diesem Sinne Anziehung der Cohäsion genannt wird; insofern sie aber dieselben aus einem zerstreuten Zustande versammelt (z. B. aus Dampf in Wasser) wird sie Anziehung der Aggregation, oder einfacher Verwandtschaft genannt. Es ist nicht meine Absicht, diesen Schluss, welcher völlig befriedigend erscheint, in Frage zu ziehen, sondern zu zeigen, dass wir bisher keinen Gebrauch von ihm gemacht haben, und dass die Folge dieser Vernachlässigung ein sehr unklarer

Digitized by Google

Begriff der chemischen Wirkung gewesen ist, welcher es täglich mehr wird im Verhältniss zu dem neuen Licht, welches man auf ihn zu werfen versucht.

Die Meinungen, auf welche ich besonders anspiele, sind die von *Berthollet* über die Gesetze der chemischen Verwandtschaft, des Inhaltes, dass die chemische Wirkung proportional der Masse ist, und dass bei allen chemischen Verbindungen unmerkliche Stufen in den Verhältnissen ihrer Bestandtheile bestehen. Die Unvereinbarkeit dieser Meinung mit der Ueberlegung wie mit dem Versuch kann, wie ich glaube, nicht verfehlen jedem einzuleuchten, welcher eine angemessene Vorstellung von den Erscheinungen sich erwirbt.

Ob die letzten Theilchen eines Stoffes, wie Wasser, alle gleich sind, d. h. von derselben Gestalt, demselben Gewicht etc. ist eine Frage von einiger Wichtigkeit. Aus dem, was wir wissen, haben wir keinen Grund, eine [**143**] Verschiedenheit dieser Theile zu vermuthen: besteht eine solche im Wasser, so muss sie gleicherweise in den Elementen, welche das Wasser bilden, nämlich im Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Wären einige Wassertheilchen leichter als andere, und wird ein Theil der Flüssigkeit bei irgend einer Gelegenheit von solchen leichteren Theilchen gebildet, so müssten sie das specifische Gewicht des Wassers beeinflussen, ein Umstand, der nicht bekannt ist. Aehnliche Bemerkungen können über jeden anderen Stoff gemacht werden; wir können daher schliessen, dass die letzten Theilchen aller homogenen Stoffe völlig gleich in Gewicht, Gestalt etc. sind. Mit anderen Worten, jedes Atom Wasser ist gleich jedem anderen Atom Wasser; jedes Atom Wasserstoff ist gleich jedem anderen Atom Wasserstoff u. s. w.

Part I, Chap. III, p. 211—216.

Ueber chemische Zusammensetzung.[8])

Wenn ein Stoff im elastischen Zustande sich befindet, so sind seine Atome von einander auf eine weit grössere Entfernung getrennt, als in irgend einem anderen Zustande; jedes Atom nimmt den Mittelpunkt einer [**212**] verhältnissmässig grossen Kugel ein und behauptet seine Stellung, indem es alles Andere, was vermöge seiner Schwere oder auf andere Weise dieselbe zu beeinträchtigen sucht, in respektvoller Entfernung hält. Versuchen wir die Zahl der Atome in der Atmosphäre zu begreifen, so

Digitized by Google

wäre es eine Aufgabe, wie die, die Zahl der Sterne im Weltall zu zählen; der Gedanke verwirrt uns. Aber wenn wir den Gegenstand begrenzen, und ein gegebenes Volum irgend eines Gases nehmen, so halten wir uns überzeugt, dass die Zahl der Atome endlich sein muss, ebenso wie in einem gegebenen Theil des Weltalls die Zahl der Sterne und Planeten nicht unbegrenzt sein kann.

Die chemische Synthese und Analyse geht nicht weiter, als bis zur Trennung der Atome, und ihrer Wiedervereinigung. Keine Neuerschaffung oder Zerstörung des Stoffes liegt im Bereich chemischer Wirkung. Wir können ebensowohl versuchen, einen neuen Planeten dem Sonnensystem einzuverleiben, oder einen vorhandenen zu vernichten, als ein Atom Wasserstoff zu erschaffen oder zu zerstören. Alle Aenderungen, welche wir hervorbringen können, bestehen in der Trennung von Atomen, welche vorher im Zustande der Cohäsion oder Verbindung waren, und in der Vereinigung solcher, welche vorher getrennt waren.

Bei allen chemischen Untersuchungen hat man es mit Recht für eine wichtige Aufgabe gehalten, das relative Gewicht der einfachen Stoffe zu bestimmen, welche den [**213**] zusammengesetzten bilden. Leider hat die Untersuchung hier aufgehört, da doch aus den verhältnissmässigen Gewichten in der Masse die relativen Gewichte der letzten Theilchen oder Atome der Stoffe hätten abgeleitet werden können, aus denen sich ihre Anzahl und Gewicht in vielen anderen Verbindungen ergeben hätten, zur Hülfe und Führung späterer Forschungen und zur Verbesserung ihrer Ergebnisse. Nun ist es einer der grossen Gegenstände dieses Werkes, die Wichtigkeit und den Vortheil der Bestimmung der relativen Gewichte der letzten Theilchen sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Stoffe, die Zahl der einfachen Elementaratome, welche ein zusammengesetztes Atom bilden, und die Zahl von weniger zusammengesetzten Atomen, welche in die Zusammensetzung eines complicirteren eingehen, zu zeigen.

Seien A und B zwei Stoffe, welche sich zu verbinden vermögen, so findet folgende Ordnung statt, nach welcher die Verbindung stattfinden kann, mit der einfachsten beginnend, nämlich:

1 Atom von A + 1 Atom von B = 1 Atom von C, binär,
1 Atom von A + 2 Atome von B = 1 Atom von D, ternär,
2 Atome von A + 1 Atom von B = 1 Atom von E, ternär,

Digitized by Google

1 Atom von $A + 3$ Atome von $B = 1$ Atom von F, quaternär, 3 Atome von $A + 1$ Atom von $B = 1$ Atom von G, quaternär u. s. w.

Die folgenden allgemeinen Regeln mögen als Führer [**214**] bei all unseren Untersuchungen über chemische Zusammensetzung angenommen werden.

1. Wenn allein eine Verbindung zweier Stoffe erhalten werden kann, so muss vermuthet werden, dass sie eine binäre ist, wenn nicht ein Grund für das Gegentheil spricht.

2. Werden zwei Verbindungen beobachtet, so können wir erwarten, dass eine eine binäre, die andere eine ternäre ist.

3. Werden drei Verbindungen erhalten, so ist die eine als binär, die beiden anderen als ternär anzusehn.

4. Werden vier Verbindungen beobachtet, so werden wir eine binäre, zwei ternäre und eine quaternäre erwarten u. s. w.

5. Eine binäre Verbindung soll stets specifisch leichter sein, als das blosse Gemenge ihrer Bestandtheile.

6. Eine ternäre Verbindung soll specifisch leichter sein, als das Gemenge eines binären und eines einfachen Stoffes, welche bei ihrer Verbindung jenen bilden u. s. w.

7. Die obigen Regeln und Bemerkungen haben gleichfalls Anwendung, wenn Stoffe wie C und D, oder D und E u. s. w. verbunden sind.

Aus der Anwendung dieser Regeln auf die bereits festgestellten chemischen Thatsachen [**215**] ziehen wir folgende Schlüsse: 1) dass Wasser eine binäre Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist, und dass die relativen Gewichte der beiden elementaren Atome annähernd 1 : 7 sind; — 2) dass Ammoniak eine binäre Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff mit den relativen Atomgewichten 1 : 5 ungefähr ist; — 3) dass Salpetergas eine binäre Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ist, und seine Atome die Gewichte 5 und 7 haben; dass Salpetersäure eine binäre oder ternäre Verbindung ist, jenachdem wovon sie abgeleitet wird, und aus einem Atom Stickstoff und zwei Atomen Sauerstoff besteht, welche zusammen 19 wiegen; dass salpetrige Säure eine binäre Verbindung von Salpetersäure und Salpetergas vom Gewicht 31 ist; dass Uebersalpetersäure eine binäre Verbindung von Salpetersäure mit Sauerstoff mit dem Gewicht 26 ist; — 4) dass Kohlenoxyd eine binäre Verbindung, bestehend aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Kohle ist, mit dem Gesammtgewicht von etwa 12; dass Kohlensäure eine ternäre (zuweilen aber binäre) Verbindung aus einem Atom Kohle und zwei Atomen Sauerstoff, mit

Digitized by Google

dem Gewicht 19 ist u. s. w. u. s. w. In all diesen Fällen sind die Gewichte in Atomen Wasserstoff ausgedrückt, von denen jedes gleich Eins gesetzt wird.

[216] In Folgendem sollen die Thatsachen und Versuche, aus denen diese Schlüsse abgeleitet sind, auseinandergesetzt werden, ebenso wie eine grosse Anzahl anderer, aus welchen die Constitution und die Gewichte der kleinsten Theilchen der wichtigsten Säuren, Alkalien, Erden, Metalle, Metalloxyde und -sulfide, der langen Reihe der neutralen Salze und kurz all der chemischen Verbindungen ermittelt werden, welche bisher eine leidlich genaue Zerlegung erfahren haben. Einige von den Schlüssen werden durch eigene Versuche unterstützt werden.

Wegen der Neuheit sowohl als der Wichtigkeit der in diesem Kapitel vorgetragenen Ideen schien es förderlich, Tafeln zu geben, welche die Art der Verbindung in mehreren der einfacheren Fälle darstellen. Eine Probe derselben ist diesem ersten Theil beigelegt. Die Elemente oder Atome solcher Stoffe, welche wir gegenwärtig als einfach ansehen, sind durch kleine Kreise mit einem Unterscheidungsmerkmal bezeichnet; und die Verbindungen bestehen in der Nebeneinanderstellung zweier oder mehrerer derselben; wenn drei oder mehr Atome von Gasen zu einer verbunden sind, so muss angenommen werden, dass die Theilchen gleicher Art sich abstossen, und dementsprechend ihre Lagen annehmen.[9])

[219] Erklärung der Tafel.

1.	Wasserstoff; rel. Gewicht	1
2.	Stickstoff	5
3.	Kohlenstoff	5
4.	Sauerstoff	7
5.	Phosphor	9
6.	Schwefel	13
7.	Magnesia	20
8.	Kalk	23
9.	Natron	28
10.	Kali	42
11.	Strontian	46
12.	Baryt	68
13.	Eisen	38
14.	Zink	56
15.	Kupfer	56

Digitized by Google

16. Blei 95
17. Silber 100
18. Platina 100
19. Gold 140
20. Quecksilber 167
21. Ein Atom Wasser oder Dampf, bestehend aus 1 Sauerstoff und 1 Wasserstoff, in physischer Berührung gehalten durch eine starke Affinität und angesehn als umgeben von einer gemeinsamen Wärmesphäre; sein relatives Gewicht 8
22. Ein Atom Ammoniak, aus 1 Stickstoff und 1 Wasserstoff 6
23. Ein Atom Salpetergas, aus 1 Stickstoff und 1 Sauerstoff 12
24. Ein Atom ölbildendes Gas, aus 1 Kohle und 1 Wasserstoff 6
25. Ein Atom Kohlenoxyd, aus 1 Kohle und 1 Sauerstoff. 12
26. Ein Atom Salpetergas, aus 2 Stickstoff und 1 Sauerstoff 17
27. Ein Atom Salpetersäure, aus 1 Stickstoff und 2 Sauerstoff 19
28. Ein Atom Kohlensäure, aus 1 Kohle und 2 Sauerstoff 19
29. Ein Atom Kohlenwasserstoff, aus 1 Kohle u. 2 Wasserstoff 7
30. Ein Atom Uebersalpetersäure, aus 1 Stickstoff und 3 Sauerstoff 26
31. Ein Atom Schwefelsäure, aus 1 Schwefel und 3 Sauerstoff 34
32. Ein Atom Schwefelwasserstoff, aus 1 Schwefel und 3 Wasserstoff 16

[220] 33. Ein Atom Alcohol, 3 Kohle und 1 Wasserstoff. 16
34. Ein Atom salpetrige Säure, 1 Salpetersäure und 1 Salpetergas 31
35. Ein Atom Essigsäure, 2 Kohle und 2 Wasser. . . . 26
36. Ein Atom Ammoniaknitrat, 1 Salpetersäure, 1 Ammoniak und 1 Wasser 33
37. Ein Atom Zucker, 1 Alcohol und 1 Kohlensäure . . 35

Damit ist genug gegeben, um die Methode zu zeigen; es ist ganz unnütz, Zeichen zu erfinden und sie zu verbinden, um auf diese Weise alle Gegenstände darzustellen, welche zur Untersuchung gelangen; auch ist es nicht nöthig auf die Genauigkeit dieser Zusammensetzungen, sowohl betreffs der Zahlen wie der Gewichte einzugehen; auf das Princip wird im einzelnen weiter unten eingegangen werden, was die einzelnen Ergebnisse anlangt. Es ist nicht so zu verstehen, dass alle Dinge, welche als einfache Stoffe bezeichnet sind, es nothwendigerweise nach der Theorie sein müssen; sie müssen nur nothwendig die angegebenen Gewichte haben. Kali und Natron ergeben sich aus ihren

Digitized by Google

Verbindungen mit Säuren als 28 und 42 dem Gewichte nach; nach Hrn. *Davys* sehr wichtigen Entdeckungen sind sie aber Metalloxyde. Das erste muss daher als bestehend aus einem Atom Metall, 21, und einem Atom Sauerstoff, 7, angesehen werden, das letztere aus einem Atom Metall, 35, und einem Atom Sauerstoff, 7. Oder: Natron enthält 75 Procent Metall und 25 Sauerstoff; Kali enthält 83,3 Metall und 16,7 Sauerstoff. Es ist besonders bemerkenswerth, dass nach des obengenannten Herrn »Versuch über die Zerlegung und Zusammensetzung der fixen Alkalien«, in den *Philosophical transactions* (von welchen er mir soeben ein Exemplar geschenkt hat) es scheint, dass »die grösste Menge von Sauerstoff, welche diese Versuche ergaben, für Kali 17, für Natron 26 Theile auf 100 betrug, die kleinste kleinste dagegen 13 und 19.«

Digitized by Google

[96] # Ueber übersaure und untersaure Salze

von

William Hyde Wollaston.[10])

Gelesen am 28. Januar 1808.

(Philos. Trans. of the Royal Society of London 1808, p. 96—102.)

In einer soeben der Kgl. Gesellschaft vorgelegten Abhandlung hat Dr. *Thomson* bemerkt, dass die Oxalsäure sich sowohl mit Strontian wie mit Kali in zwei verschiedenen Verhältnissen verbindet, und dass die Menge der Säure, welche mit jeder dieser Basen in den Superoxalaten verbunden ist, gerade das Doppelte von der beträgt, welche durch die Menge der Basen in den neutralen Verbindungen gesättigt wird.

Da ich beobachtet hatte, dass dasselbe Gesetz in vielen anderen Fällen von über- und untersauren Salzen gültig ist, so hielt ich es für nicht unmöglich, dass ein solches Gesetz allgemein derartige Verbindungen beherrscht, und es war meine Absicht, den Gegenstand zu verfolgen, in der Hoffnung, die Ursache zu entdecken, welcher eine derartige Regelmässigkeit zuzuschreiben wäre.

Seit der Veröffentlichung von *Dalton*'s Theorie der chemischen Verbindungen indessen, wie sie von Dr. *Thomson**) auseinandergesetzt und erläutert ist, scheint eine Untersuchung, wie ich sie beabsichtigte, überflüssig zu sein, da alle von mir beobachteten Thatsachen nur besondere Beispiele von Hrn. *Dalton*'s allgemeinem Satze sind, dass in allen Fällen die einfachen Theilchen der Stoffe geneigt sind, sich Atom für Atom zu vereinigen, oder, wenn einer im Ueberschuss ist, nach einem Verhältniss, das sich durch ein einfaches Multiplum der Zahl seiner Atome darstellen lässt.

[97] Da indessen diejenigen, welche die Richtigkeit dieses

*) *Thomson's Chemistry*, 3d Ed., Vol. III, p. 425.

Digitized by Google

Satzes durch den Versuch zu prüfen wünschen, durch die Schwierigkeiten abgeschreckt werden könnten, welchen man bei dem Versuch, mit Genauigkeit die Constitution der gasförmigen Körper zu bestimmen, begegnet, für deren Erklärung *Dalton*'s Theorie zuerst aufgestellt wurde, und da einige Personen glauben mögen, dass die Ergebnisse früherer Versuche über solche Stoffe nicht genügend übereinstimmen, um die Annahme der neuen Hypothese zu begründen, so mag es der Mühe werth sein, einige Versuche zu beschreiben, von denen jeder mit äusserster Leichtigkeit ausgeführt werden kann, und dabei den direktesten Beweis für den proportionalen Ueberschuss oder Mangel an Säure in den untersuchten Salzen liefert.

Kali-Subcarbonat.

1. Vers.[11]) Frisch hergestelltes Kali-Subcarbonat ist ein Beispiel eines Alkalis, welches nur die Hälfte der zu seiner Sättigung erforderlichen Säuremenge enthält, was wie folgt bewiesen werden kann.

Es werden 2 Gran völlig gesättigtes und gut krystallisirtes Kalicarbonat in ein Stück dünnes Papier gewickelt, in einer umgekehrten, mit Quecksilber gefüllten Röhre aufsteigen gelassen: das Gas wird dann durch eine genügende Menge Salzsäure entwickelt und der Raum, den es einnimmt, auf der Röhre bemerkt.

Alsdann werden 4 Gran desselben Carbonats auf kurze Zeit zur Rothgluth gebracht, und man wird finden, dass es genau die Hälfte seines Gases verloren hat, denn das daraus in demselben Apparat entwickelte Gas wird genau denselben Raum einnehmen, wie die Menge, welche aus 2 Gran vollkommen gesättigten Carbonats erhalten wird.

[98] Natron-Subcarbonat.

2. Vers. Ein ähnlicher Versuch mit gleichem Ergebniss kann mit dem gesättigten Natroncarbonat angestellt werden, denn auch dieses geht in das wahre Semicarbonat über, wenn es kurze Zeit auf Rothgluth erhitzt wird.

Kali-Supersulfat.

Durch einen gleichfalls einfachen Versuch kann gezeigt werden, dass Kali-Supersulfat genau zweimal soviel Säure ent-

Digitized by Google

hält, als für die blosse Sättigung des vorhandenen Alkalis erforderlich ist.

3. Vers. Man mischt 20 Gran Kalicarbonat (welche durch 10 Gran Schwefelsäure mehr als gesättigt werden) mit etwa 25 Gran der Säure in einem bedeckten Platintiegel, oder in einer Glasröhre von $^3/_4$ Zoll Durchmesser und 5 oder 6 Zoll Länge.

Wenn man dies Gemenge erhitzt, bis es zu sieden aufhört und schwach roth zu glühen anfängt, so wird ein Theil der überschüssigen Säure ausgetrieben und eine bestimmte Menge, welche das Supersulfat bildet, bleibt zurück. Löst man das Salz in Wasser, so wird es sehr nahezu neutralisirt durch weitere 20 Gran von demselben Kalicarbonat; meist wird es indessen schwach sauer gefunden, infolge der kleinen Menge Schwefelsäure, welche bei Rothgluth in gasförmigem Zustande innerhalb des Gefässes zurückbleibt.

Bei den vorstehenden Versuchen wurden die Säuren durch Anwendung einer Hitze, welche sie nicht zerstören konnte, gezwungen, ein bestimmtes Verhältniss zu ihrer Basis anzunehmen. Bei den folgenden kann das Verhältniss, welches eine zerstörbare Säure annimmt, nicht durch das gleiche Mittel geregelt werden; doch kann die Constitution ihrer fertig gebildeten Verbindungen mit gleicher Leichtigkeit nachgewiesen werden.

[99] Kali-Superoxalat.

4. Vers. Das gewöhnliche Kali-Superoxalat ist ein Salz, welches soviel Alkali enthält, als erforderlich ist, um genau die Hälfte der vorhandenen Säure zu sättigen. Wenn daher zwei gleiche Mengen von Kleesalz genommen werden, und das eine der Rothgluth ausgesetzt wird, so wird das nachbleibende Alkali genau zur Sättigung der überschüssigen Säure der anderen Portion ausreichen.

Im Zusammenhange mit den vorstehenden Verbindungen, welche als verschiedene Beispiele doppelsaurer Salze ausgewählt wurden, habe ich ein bemerkenswerthes Beispiel einer ausgedehnteren und allgemeineren Gültigkeit des betrachteten Gesetzes beobachtet; denn wenn die Umstände so beschaffen sind, dass sie die Verbindung einer weiteren Menge von Oxalsäure mit Kali gestatten, so habe ich gefunden, dass ein von dem früheren verschiedenes, jedoch analoges Verhältniss eintritt.

Digitized by Google

Kali-Quadroxalat.

Beim Versuch, das vorerwähnte Superoxalat mit Hülfe von Säuren zu zerlegen, ergab sich, dass Salpeter- oder Salzsäure ihm nur die Hälfte des Alkalis zu entziehen im Stande sind, und dass das Salz, welches nach der Auflösung in einer der Säuren krystallisirt, daher genau viermal soviel Säure enthält, als zur Sättigung des nachbleibenden Alkalis nöthig ist.

5. Vers. Um zu beweisen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung richtig bestimmt war, wurde das so gebildete Salz durch eine zweite Krystallisation aus destillirtem Wasser gereinigt, worauf, um die überschüssige Säure von 10 Gran des Salzes zu neutralisiren, das Alkali aus 30 Gran derselben durch Rothglühen hergestellt werden musste. Die Menge des nicht geglühten Salzes enthält nur Alkali für ein Viertel der [100] vorhandenen Säure und bedarf des Alkalis von drei gleichen Theilen desselben Salzes, um die drei übrigen Theile der Säure zu sättigen.

Die Grenze der Zerlegung des Kali-Superoxalats durch die obigen Säuren ist ähnlich der, welche sich geltend macht, wenn Kali-Sulfat durch Salpetersäure zerlegt wird: denn auch in diesem Falle kann keine Menge der Säure mehr als die Hälfte des Kalis nehmen, und das übrige Salz wird in ein bestimmtes Supersulfat, analog dem beim dritten Versuch erhaltenen verwandelt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass viele andere Umsetzungen in der Chemie, welche man für bedingt durch einen allgemeinen Ueberschuss irgend eines Reagens ansieht, thatsächlich durch eine neue Anordnung der Affinitäten begrenzt ist, welche bei einem Verhältniss Platz greift, das durch irgend ein Multiplum ausgedrückt wird. Und obwohl die starke Krystallisationskraft der Oxalsäure die Modificationen ihrer Verbindungen deutlicher erscheinen lässt, als die anderer Säuren, so scheint es wahrscheinlich, dass ein ähnliches Spiel der Affinitäten in Lösungen stattfindet, wenn andere Säuren in ähnlichen Verhältnissen ihre Basen übertreffen.

Um zu bestimmen, ob Oxalsäure fähig ist, sich mit Kali in einem Verhältniss zu verbinden, welches zwischen der doppelten und der vierfachen Säuremenge liegt, neutralisirte ich 48 Gran kohlensaures Kali mit 30 Gran Oxalsäure, und fügte 60 Gran der Säure hinzu, so dass ich zwei Theile Kali von je 24 Gran und 6 Aequivalente Oxalsäure von je 15 Gran in der Lö-

Digitized by Google

sung hatte, bereit mit einander zu krystallisiren, wenn sie sich zu vereinigen geneigt waren, im Verhältniss von 3 : 1; die erste Salzmenge aber, welche krystallisirte, war das gewöhnliche Binoxalat oder Kleesalz, und eine [101] von den späteren Krystallen genommene Portion (welche in der Form merklich verschieden war) erwies sich als die vierfache Säuremenge enthaltend. Daraus ist zu schliessen, dass wenn die Salze sich vollständig hätten trennen lassen, so hätte sich ergeben, dass das Kali sich in zwei gleiche Theile getheilt hätte, von denen der eine mit zwei, der andere mit den übrigen vier Aequivalenten von den sechs angewandten der Säure verbunden wären.

Zur Erklärung dieses Mangels an Neigung, sich im Verhältniss von drei zu eins nach *Dalton*'s Theorie zu vereinigen, vermuthe ich, dass man das neutrale Salz betrachten darf als bestehend aus 2 Atomen Kali mit 1 Säure

das Binoxalat als 1 : 1 oder 2 - - - 2 -

das Quadroxalat als 1 : 2 oder 2 - - - 4 -

in welchen Fällen die gegenseitigen Verhältnisse der Säuren, die ich beobachtet habe, auftreten würden.

Indessen ist eine Erklärung, welche ein doppeltes Maass von Kali in dem neutralen Salz voraussetzt, nicht völlig befriedigend; und ich bin weiterhin geneigt anzunehmen, dass wenn unsere Anschauungen genügend entwickelt sind, um uns mit Schärfe über die Verhältnisse der elementaren Atome ein Urtheil zu gestatten, wir die arithmetische Beziehung allein nicht genügend finden werden, um ihre Wechselwirkung zu erklären, und dass wir genöthigt sein werden, uns eine geometrische Vorstellung ihrer relativen Anordnung in allen drei Dimensionen des körperlichen Raumes zu bilden.[12])

Nehmen wir beispielsweise an, dass die Grenze der Annäherung der Atome nach allen Seiten dieselbe und daher ihre virtuelle Form die einer Kugel ist (was die einfachste Annahme wäre), so ist, wenn verschiedene Arten sich vereinigen, nur eine Art der Verbindung vorhanden. Vereinigen sie sich im Verhältniss [102] 2 : 1, so werden die beiden Atome sich naturgemäss an entgegengesetzten Polen desjenigen, mit dem sie sich verbinden, anordnen. Sind deren drei da, so können sie sich regelmässig an den Ecken eines gleichseitigen, in einen grössten Kreis der einzelnen Kugel eingeschriebenen Dreiecks anordnen; doch ist diese Anordnung aus Mangel an ähnlichen Theilen an den Polen des Kreises von unstabilem Gleichgewicht und würde durch die geringste Kraft einer angrenzenden Verbindung zer-

Digitized by Google

stört werden: wenn aber die Zahl der Atome der einen Art die der anderen im Verhältniss 4 : 1 übertrifft, so kann im Gegentheil wieder ein stabiles Gleichgewicht eintreten, wenn die vier Atome sich an den Ecken der vier gleichseitigen Dreiecke anordnen, welche ein reguläres Tetraeder bilden.

Da aber diese geometrische Anordnung der Grundelemente der Materie völlig hypothetisch ist und ihre Bestätigung oder Verwerfung erst von späteren Untersuchungen zu erwarten ist, so möchte ich hervorheben, dass sie nicht verwechselt werden darf mit den Ergebnissen der Thatsachen und Beobachtungen, die oben mitgetheilt wurden, welche deutlich und ausreichend sind, was die Existenz des Gesetzes der einfachen Multiplen anlangt. Es ist vielleicht zu viel, zu hoffen, dass die geometrische Anordnung der Atome jemals genau gekannt sein wird; denn nimmt man selbst an, dass eine sehr kleine Anzahl von sich verbindenden Atomen Neigung haben, sich in der von mir vorausgesetzten Weise zu verbinden, so ist doch, bevor bestimmt worden ist, wieviel Atome in die Zwischenräume zwischen denselben gelangen, anzunehmen, dass die umgebenden Verbindungen, obwohl von ähnlicher Beschaffenheit, die Anordnung stören können, und in solchem Falle muss die Wirkung dieses Einflusses in Rechnung gebracht werden, bevor eine vollständige Theorie der chemischen Verbindung aufgestellt werden kann.

Digitized by Google

Anmerkungen.

[1]) Das vorliegende Heft enthält diejenigen Abhandlungen, in welchen der wissenschaftlichen Welt die erste Auseinandersetzung der Atomtheorie, dieser Theorie, welche gegenwärtig nicht nur der Darstellung der chemischen Wissenschaft, sondern auch vieler physikalischen Lehren zu Grunde liegt, mitgetheilt wurde*). Ungleich vielen anderen wissenschaftlichen Fortschritten ist dieser nicht von vornherein in gewisser Abrundung aufgetreten, sondern hat seinen Einfluss zunächst vermöge mündlicher Mittheilung geübt.

Die erste der hier abgedruckten Abhandlungen: »Ueber die Absorption der Gasarten durch Wasser und andere Flüssigkeiten« ist am 21. Oct. 1803 der Literary and Philosophical Society in Manchester vorgelegt, und in den 1805 erschienenen *Memoirs* derselben (II. Series, Vol. 1, p. 271—287) abgedruckt worden. Sie enthält wesentlich die Erweiterung des von *Henry* etwas früher aufgestellten Gesetzes, dass die von Flüssigkeiten absorbirten Gasmengen proportional dem Druck sind, unter welchem die Absorption erfolgt, auf Gasgemenge. Dass er hier zunächst einen Platz gefunden hat, liegt an der zum Schluss (S. 13) mitgetheilten Tabelle über »die verhältnissmässige Schwere der kleinsten Theilchen«, welche die erste Atomgewichtstabelle ist, von der die Wissenschaft Kenntniss hat. Von Interesse ist in der ganzen Abhandlung die hervorragend mechanistische und auf körperliche Anschauung gerichtete Denkweise *Dalton*'s, welche ihn zu seiner wichtigen Verallgemeinerung befähigt hat.

Die Uebersetzung der Abhandlung rührt von *L. W. Gilbert* her, und ist dessen *Annalen der Physik*, Bd. 28, S. 397—412 1808, entnommen. Der Herausgeber hat indessen die etwas willkürlichen Umstellungen des Uebersetzers wieder, dem Original entsprechend, rückgängig gemacht; die in Klammern eingefügten Seitenzahlen beziehen sich auf die Originalabhandlung. Auch ist die Sprache und Schreibweise der

---

*) Ueber die geschichtliche Entwicklung von *Dalton*'s Ansichten vgl. folgende Werke, in denen die Frage sehr eingehend behandelt wird: *Debus*, Ueber einige Fundamentalsätze der Chemie, Cassel 1894. — *Roscoe* and *Harden*, A new view of the origin of *Dalton*'s atomic theory, London 1896. — *Debus*, Die Genesis von *Dalton*'s Atomtheorie, Zeitschr. f. physikalische Chemie, 20, 359. 1896.

Digitized by Google

Uebersetzung dem heutigen Gebrauch entsprechend abgeändert worden.

[2]) Diese Zahlenwerthe, welche *Dalton* auf Grundlage seiner später entwickelten mechanischen Hypothese der Gasabsorption aus seinen Versuchen abgerundet hat, weichen von den späteren genaueren Bestimmungen ab; die von ihm angenommene einfache Beziehung zwischen ihnen ist nicht vorhanden.

[3]) Auch dieser Satz ist mehr a priori construirt, als aus der Erfahrung abgeleitet. Das bei wechselnden Temperaturen absorbirte Gasvolum bleibt thatsächlich nicht dasselbe, sondern nimmt meist mit steigender Temperatur ab. Mehr nähert sich der zweite Theil des Satzes der Wahrheit, dass der verhältnissmässige Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit der Gase annähernd gleich ist, doch handelt es sich auch hier nur um eine ziemlich rohe Annäherung.

[4]) Es handelt sich offenbar um einen Verbrauch des Sauerstoffs durch Mikroorganismen.

[5]) Der Herausgeber hat den Abdruck dieser Tafel, welche sich auf irrthümliche Anschauungen *Dalton*'s bezieht, unterlassen zu dürfen geglaubt.

[6]) Zur Erklärung dieser Tabelle diene, dass *Dalton* das Ammoniak als *NH* ansieht und somit dem Stickstoff nur $\frac{1}{4}$ des gegenwärtigen Atomgewichts 14 giebt. Ebenso wird Kohlendioxyd als *CO* und Wasser als *HO* angesehen. Wie man sich überzeugt, sind die Zahlen noch in hohem Maasse falsch, und eher geeignet, eine Widerlegung als eine Bestätigung der Atomtheorie zu geben.

[7]) In seinem Hauptwerke: *A New System of Chemical Philosophy*, London 1808—1827, hat *Dalton* die Anschauungen, zu welchen er in Bezug auf die Atomtheorie gelangt war, im Zusammenhange vorgetragen. Er hat dabei ein sehr geringes Gewicht auf den erfahrungsmässigen Nachweis der Theorie gelegt, und aus seinen Angaben lässt sich nicht ersehen, in welchem Maasse seine Messungen mit der Theorie übereinstimmen.

Die mitgetheilten, vom Herausgeber übersetzten Kapitel enthalten die Hauptpunkte von *Dalton*'s Lehre. Das erste derselben »Ueber die Constitution der Körper« bringt die grundlegenden Betrachtungen über die Frage, ob die Atome eines gegebenen Stoffes unter sich gleich seien. Die von *Dalton* gegebene Darlegung hat bis heute ihre Geltung behalten.

[8]) Das zweite Kapitel enthält nach den einleitenden wichtigen Betrachtungen eine Zusammenstellung der Regeln, von

Digitized by Google

denen *Dalton* sich bei der Beantwortung der Frage, welches von den möglichen Atomgewichten das angemessenste sei, leiten liess. Dieselben sind gegenwärtig fast alle veraltet, und durch andere ersetzt, für welche die wissenschaftliche Grundlage erst viel später gefunden worden ist.

[9]) Diese Methode *Dalton*'s, welche an die frühere, aus der alchemistischen Zeit herrührende und in mannigfaltigen Formen von fast allen Chemikern inzwischen gehandhabte abgekürzte Bezeichnungsweise verknüpft, erweitert zum ersten Male die rein qualitative Bedeutung der früheren Zeichen zu einer quantitativen, indem jedes [Atom] hingeschrieben wird. Sie ist bald hernach von *Berzelius* wesentlich verbessert worden, indem dieser statt der willkürlichen Zeichen die Anfangsbuchstaben der zu bezeichnenden Elemente einführte.

[10]) Den vorstehenden Dokumenten ist eine Abhandlung *Wollaston*'s beigefügt, welche am 28. Jan. 1808 vor der Royal Society in London gelesen, und in den *Philosophical Transactions* derselben vom Jahre 1808, S. 96—102, abgedruckt worden ist. Ein weiterer Abdruck derselben Abhandlung befindet sich in *The Philosophical Magazine, by Al. Tilloch*, Vol. 31, p. 277—281, 1808. Die vorliegende Uebersetzung rührt vom Herausgeber her; die angegebenen Seitenzahlen beziehen sich auf das Original in den *Philos. Trans.*

Der Abdruck der Abhandlung erschien nicht nur deshalb angemessen, weil sie eine fast gleichzeitige Entdeckung der grundlegenden Erscheinung der multiplen Proportionen enthält, sondern auch weil mehrere der beschriebenen Versuche in der That als ungemein anschauliche Bestätigungen dieses Gesetzes noch gegenwärtig als Vorlesungsexperimente einen unzweifelhaften Werth haben. Freilich hatte *Wollaston* nicht die weitgehenden Folgerungen zu ziehen gewagt, welche *Dalton* auf Grund eines keineswegs mannigfaltigeren oder genaueren Versuchsmaterials formulirte.

[11]) Dieser Versuch, und zwar genau in der Form, wie ihn *Wollaston* beschreibt, lässt sich als zweckmässiger Vorlesungsversuch für das Gesetz der multiplen Proportionen empfehlen. Der Herausgeber versäumt nie, ihn in seinen Vorlesungen über Experimentalchemie anzustellen. Unter »Carbonat« ist das Salz $KHCO_3$, unter »Subcarbonat« ist K^2CO^3 verstanden.

[12]) Die nachstehenden Ausführungen, so wenig sie in dem besonderen Falle dem Fortschritt der Wissenschaft Stand gehalten haben, sind bemerkenswerth durch die schon in der aller-

Digitized by Google

ersten Zeit der Atomtheorie hervortretende Neigung nach räumlicher Ausgestaltung der Atomformeln. Derartige Bestrebungen, welche in letzter Zeit wieder besonders lebhaft aufgetreten sind, dürfen offenbar keineswegs als Neuerungen angesehen werden, welche ohne Zusammenhang mit dem historischen Werden der Wissenschaft dastehen. Vielmehr ist die Frage nach der räumlichen Anordnung der Atome schon an der Wiege der Atomtheorie ausgesprochen worden, und zwar, was besonders bemerkenswerth ist, nicht von dem spekulativ angelegten *Dalton*, sondern von dem exakten Experimentator *Wollaston*.

April 1889 und September 1896.

W. Ostwald.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Q
111
O85
1 C 3
389
HIST

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below.

Digitized by Google

Nr. 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 22. **Woehler u. Liebig,** Untersuchungen üb. d. Radikal d. Benzoesäure. (1832.) Herausg. von Herm. Kopp. Mit 1 Taf. (43 S.) ℳ 1.—.

» 26. **Justus Liebig,** Über die Constitution der organischen Säuren. (1838.) Herausgegeben von Herm. Kopp. (86 S.) ℳ 1.40.

» 27. **Robert Bunsen,** Untersuchungen über die Kakodylreihe. (1837—1843.) Herausgegeben von Adolf von Baeyer. Mit 3 Figuren im Text. (148 S.) ℳ 1.80.

» 28. **L. Pasteur,** Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen. (1860.) Übers. u. herausg. von M. u. A. Ladenburg. (36 S.) ℳ —.60.

» 29. **L. Wilhelmy,** Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. (1850.) Herausgegeben von W. Ostwald. (47 S.) ℳ —.80.

» 30. **S. Cannizzaro,** Abriss e. Lehrganges der theoret. Chemie, vorgetr. an d. k. Universität Genua. (1858.) Übersetzt von Dr. Arthur Miolati aus Mantua. Herausg. v. Lothar Meyer. (61 S.) ℳ 1.—.

» 34. **R. Bunsen u. H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) Erste Hälfte. Herausgegeben v. W. Ostwald. Mit 13 Figuren im Text. (96 S.) ℳ 1.50.

» 35. **Jacob Berzelius,** Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandtheile der unorgan. Natur mit einander verbunden sind. (1811—1812.) Herausgegeben von W. Ostwald. (218 S.) ℳ 3.—.

» 38. **R. Bunsen und H. E. Roscoe,** Photochemische Untersuchungen (1855—1859.) Zweite Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 18 Figuren im Text. (107 S.) ℳ 1.60.

» 42. **Alex. v. Humboldt u. J. F. Gay-Lussac,** Das Volumgesetz gasförmiger Verbindungen. Abhandlungen. Herausg. v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

» 45. **Humphry Davy,** Electrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in der königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. November 1806 und am 19. November 1807. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 58. **Carl Wilhelm Scheele,** Chemische Abhandlung von der L… und dem Feuer. (1777.) Herausgegeben von W. Ostw… Mit 5 Textfiguren. (112 S.) ℳ 1.80.

» 66. **J. W. Doebereiner** und **Max Pettenkofer,** Abhandlun… die Anfänge des natürlichen Systemes der chemische… nebst einer geschichtlichen Übersicht der Weite… der Lehre von den Triaden der Elemente. He… Lothar Meyer. (34 S.) ℳ —.60.

» 68. **Lothar Meyer** und **D. Mendelejeff,** Abhandlu… liche System der chemischen Elemente. (18… 1871.) Hrsgeg. v. Karl Seubert. Mit 1…

» 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen,** Chemis… beobachtungen. (1860.) Herausgeg… 2 Tafeln und 7 Figuren im Text. (…

» 74. **Claude Louis Berthollet,** Unte… Verwandtschaft. (1801.) Heran… ℳ 1.80.

» 75. **Axel Gadolin,** Abhandlun… phischer Systeme mit ih… Prinzipe. (Gelesen de… P. Groth. Mit 26…

G.E.STECHE… NEW YOR…

Digitized by Google